

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.4.2004

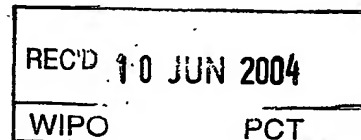
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-078755
[ST. 10/C]: [JP 2003-078755]

出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

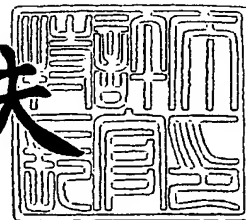


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2815-0362
【提出日】 平成15年 3月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 3/16
C08C 1/14
C08K 3/22
C08L 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 宇田川 良行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 豊島 司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 但木 稔弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【包括委任状番号】 0103242

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジェン系ゴム及び水酸化アルミニウムを含む複合体の製造方法であって、

pHを5.1～8.4に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、
上記アルミニウム含有懸濁液と、ジェン系ゴムの分散液と、を混合し、ジェン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、
を順次備えることを特徴とするジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項2】 上記共凝固させた混合液に、更に酸及び凝固促進剤から選ばれる少なくとも1種を添加して、共凝固を完結させる工程を備える請求項1に記載のジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項3】 上記アルミニウム含有懸濁液は、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたものである請求項1又は2に記載のジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項4】 上記ジェン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジェン系ゴムラテックスである請求項1乃至3のいずれかに記載のジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項5】 凝固物を、ろ別し、その後、乾燥する工程を備える請求項1乃至4のいずれかに記載のジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項6】 上記ジェン系ゴムは、ヘテロ原子を含有する極性基を有するジェン系ゴムである請求項1乃至5のいずれかに記載のジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項7】 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒ

ドラゾ基、アゾ基、及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の方法により得られたことを特徴とするジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、水酸化アルミニウムを高純度で且つ均一に分散させたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体及びその製造方法に関する。本発明のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体は、タイヤトレッド等のタイヤ用ゴムの他、ベルト、ゴムロール、ホース等の各種ゴム製品の原料ゴムとして利用される。

【0002】

【従来の技術】

タイヤ用ゴム組成物を構成する補強剤として、シリカ等の無機充填剤が、カーボンブラック等と組み合わせてよく用いられている。このような補強剤を用いて得られるタイヤトレッドは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性及び引張強度等に劣るという問題がある。

【0003】

近年、上記のような補強剤の代わりに、水酸化アルミニウム粉末のみを添加し、これらを乾式混練して得られたゴム組成物が知られている（特許文献1の従来技術欄参照）。

また、シリカ及び／又はカーボンブラックと、水酸化アルミニウムとを併用したゴム組成物（特許文献2、特許文献3参照）や、シリカと、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を併用したゴム組成物（特許文献4参照）等も開示されている。これらのゴム組成物も、各所定原料粉末を乾式混練することによって調製されており、水酸化アルミニウム等の分散が十分ではなく、得られるゴム製品の十分な耐摩耗性及び引張強度が発現しないという問題がある。

更に、ジエン系ゴム中に無機化合物が均一に分散されるようなジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法（特許文献5参照）が開示されているが、この方法では、水酸化アルミニウムの生成収率が低く、耐摩耗性はわずかな改善に留まってしまう。

【0004】

また、特許文献6には、ジエン系ゴムの水分散液と、無機化合物の水系分散液とを混合することを特徴とするジエン系・無機化合物複合体の製造方法が開示されており、無機化合物の水系分散液のpHは、8.5～11又は2～4が好ましいと開示されている。

しかし、複合体を構成する無機化合物が水酸化アルミニウムの場合、合成ゴムの通常の凝固条件である強酸性下、例えばpH2～4で凝固を行うと、ジエン系ゴムの水分散液と、無機化合物の水系分散液とを短時間のうちに混合によって、ジエン系ゴムは軽く水溶液の上に浮き、一方、水酸化アルミニウムを含む無機化合物は重く沈殿し、水酸化アルミニウムが分散したゴムを共凝固させることが困難である。また、これをうまく共凝固させようとすると攪拌に時間がかかりすぎ効率的でないという問題があった。

更に、強酸性下で共凝固を行うと、硫酸を使用した場合、酸性にするため多量の硫酸を使用しなければならず、目的とする水酸化アルミニウムの他に副生物である硫酸アルミニウム等が析出しジエン系ゴムに取り込まれ、相対的に目的とする水酸化アルミニウムの純度が低くなるという問題があった。

他方、アルカリ性下ではジエン系ゴムは凝固し難いため、ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を効率よく得ることが困難であった。

一方、水酸化アルミニウム溶液は、弱酸性～弱アルカリ性のpH領域において水酸化アルミニウムの一部が析出し、懸濁状態（スラリー状態）となることから、このpH領域での凝固は好ましくないと思われていた。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-204197号公報

【特許文献2】

特開 2000-204197 号公報

【特許文献 3】

特開 2000-302914 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-181155 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-241507 号公報

【特許文献 6】

国際公開 02/20655 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決するものであり、水酸化アルミニウムが高純度で且つ均一に分散した、耐摩耗性に一段と優れるジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体及びこの複合体を効率よく短時間で製造できる製造方法を提供することを目的とする。

尚、本発明における「水酸化アルミニウム」とは、 $Al(OH)_3$ 、 $Al(OH)_4^-$ 、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (n は 0～4 の整数) を含み、 $Al(OH)_3$ で換算するものとする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、弱酸性～弱アルカリ性の pH 領域の水酸化アルミニウム懸濁液を使用することにより、意外なことに、短時間で効率よく、水酸化アルミニウムの純度が高いジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得られることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は以下に示される。

1. ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを含む複合体の製造方法であって、
pH を 5.1～8.4 に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、
上記アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、

を順次備えることを特徴とするジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

2. 上記共凝固させた混合液に、更に酸及び凝固促進剤から選ばれる少なくとも1種を添加して、共凝固を完結させる工程を備える上記1に記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

3. 上記アルミニウム含有懸濁液は、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたものである上記1又は2に記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

4. 上記ジエン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスである上記1乃至3のいずれかに記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

5. 凝固物を、ろ別し、その後、乾燥する工程を備える上記1乃至4のいずれかに記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

6. 上記ジエン系ゴムは、ヘテロ原子を含有する極性基を有するジエン系ゴムである上記1乃至5のいずれかに記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

7. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である上記6に記載のジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造方法。

8. 上記1乃至7のいずれかに記載の方法により得られたことを特徴とするジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体。

【0008】

【発明の効果】

本発明によれば、水酸化アルミニウムが高純度で且つ均一に分散するジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を高い生産性をもって製造することができる。アルミニウム含有懸濁液のpHを5.1～8.4（弱酸性～中性～弱アルカリ性

）に調整することで、作業性、安全性に優れ、硫酸アルミニウム（ $Al_2(SO_4)_3$ ）等の不純物の生成量を低下させ、水酸化アルミニウムを高純度で生成させることができる。

また、上記 pH 領域のアルミニウム含有懸濁液をジエン系ゴムの分散液と混合することにより、生成するジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体は強アルカリ性になることはないため、凝固完結のため多量の酸を添加する必要がなくなり、酸添加時のジエン系ゴムとアルミニウム含有化合物との分離の危険性が低減される。

上記アルミニウム含有懸濁液として、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたもの、あるいは、有機アルミニウム化合物と、水、酸又はアルカリとを用いて調製されたものを用いた場合には、より分散性の高いジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を製造することができる。

このようにして得られたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を用いることによって、耐摩耗性等ゴム特性に優れたゴム製品を与えるゴム組成物を提供することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係わる「ジエン系ゴム」は、ゴムを構成する単量体単位として共役ジエン系単量体単位を有しているものであり、特に限定されないが、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン・イソプレン共重合ゴム、ブタジエン・スチレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記ジエン系ゴムとしては、共役ジエン系単量体を単独で、あるいは、共役ジエン系単量体と、芳香族ビニル単量体及びオレフィン性不飽和ニトリル単量体から選ばれる単量体とを乳化重合させて得られたものが好ましく、例えば、乳化重合ブタジエンゴム、乳化重合スチレン・ブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリ

ロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム等が挙げられる。

また、上記ジエン系ゴムは油展ゴムであってもよいし、非油展ゴムであってもよい。更には、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0010】

本発明の製造方法において用いられる「ジエン系ゴムの分散液」は、上記例示したジエン系ゴムが、好ましくは水系媒体に分散されたものであり、特に限定されるものではない。また、上記例示したジエン系ゴムの分散方法についても同様である。分散媒は通常、水であるが、水にアルコール等が溶解する水系媒体であってもよい。上記分散液としては、乳化重合により得られるジエン系ゴムラテックスが好ましい。その形態としては、天然ゴムラテックス、ジエン系合成ゴムを再乳化させたエマルジョン、水系媒体中で重合することにより生成するジエン系合成ゴムエマルジョン及びジエン系合成ゴム分散液等が挙げられる。これらはそれぞれ1種単独で、あるいはジエン系ゴムの種類若しくは分散液の種類を問わず、2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0011】

上記共役ジエン系単量体（以下、「共役ジエン」ともいう。）としては、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン等が挙げられる。これらのうち、1, 3-ブタジエン、イソプレン等が好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。また、上記共役ジエンは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0012】

上記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。また、上記芳香族ビニル単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いること

ができる。

【0013】

上記オレフィン性不飽和ニトリル単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらの単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0014】

本発明の製造方法において用いられるジエン系ゴムとしては、上記単量体から形成される単量体単位からなるジエン系ゴムのみならず、ヘテロ原子を含有する極性基を有するジエン系ゴムを用いることができる。この場合には、得られる複合体に含まれる水酸化アルミニウムの分散性及び得られるゴム製品の補強特性がともに向上する。

【0015】

上記ヘテロ原子としては、周期律表の第2周期ないし第4周期で、且つ第5B族又は第6B族に属する原子、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。これらのうち、窒素原子、酸素原子等が好ましい。このようなヘテロ原子を含有する極性基としては、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、更には、含酸素複素環基、含窒素複素環基、含硫黄複素環基等が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基、スルフィド基、スルホニル基、アミノ基、含窒素複素環基、アルコキシシリル基等が好ましく、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、含窒素複素環基、アルコキシシリル基等が更に好ましく、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、含窒素複素環基、アルコキシシリル基等がより更に好ましく、特にヒドロキシル基又はアミノ基が最も好ましい。

【0016】

上記極性基を有するジエン系ゴムとするために、通常、共役ジエン等の単量体と、上記極性基を有するビニル系単量体とを重合することによって得ることがで

きる。

この極性基を有するビニル系単量体は、分子内に少なくとも1つの極性基を有する重合性単量体であれば特に制限はされない。その例としては、ヒドロキシル基を有するビニル系単量体、アミノ基を有するビニル系単量体、ニトリル基を有するビニル系単量体、カルボキシル基を有するビニル系単量体、アルコキシシリル基を有するビニル系単量体等が挙げられる。これらのうち、カルボキシル基を有するビニル系単量体、アルコキシシリル基を有するビニル系単量体、アミノ基を有するビニル系単量体が好ましい。また、上記ビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】

上記ヒドロキシル基を有するビニル系単量体としては、1分子中に少なくとも1個の第1級、第2級又は第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。このようなヒドロキシル基を有するビニル系単量体としては、それぞれヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体、ビニルエーテル系単量体、ビニルケトン系単量体等が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体が好ましい。

このヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタアクリル酸等のエステル化合物が好ましい。

【0018】

上記ヒドロキシル基を有するビニル系単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23)のモノ(メタ)アクリレート類、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチ

ル) (メタ) アクリルアミド、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド等のヒドロキシル基を有する不飽和アミド類、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基を有するビニル芳香族化合物、(メタ) アリルアルコール等が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類、ヒドロキシル基を有するビニル芳香族化合物が好ましい。これらのヒドロキシル基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0019】

上記ニトリル基を有するビニル系単量体としては、(メタ) アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、これらのニトリル基を有する単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0020】

上記アミノ基を有するビニル系単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体が挙げられる。これらのうち、第3級アミノ基を有するビニル系単量体 (ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類、第3級アミノ基を有するビニル芳香族化合物等) が特に好ましい。また、上記アミノ基を有するビニル系単量体は、それぞれ1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0021】

第1級アミノ基を有するビニル系単量体としては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、p-アミノスチレン、アミノメチル (メタ) アクリレート、アミノエチル (メタ) アクリレート、アミノプロピル (メタ) アクリレート、アミノブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

第2級アミノ基を有するビニル系単量体としては、(1) アニリノスチレン類、例えば、アニリノスチレン、 β -フェニル-p-アニリノスチレン、 β -シアノー-p-アニリノスチレン、 β -シアノー- β -メチル-p-アニリノスチレン、 β -クロロ-p-アニリノスチレン、 β -メチル- β -メトキシカルボニル-p

ーアニリノスチレン、 β -カルボキシ-p-アニリノスチレン、 β -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 β -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -メチル-p-アニリノスチレン、 α -カルボキシ- β -カルボキシ- β -フェニル-p-アニリノスチレン等、(2) アニリノフェニルブタジエン類、例えば、アニリノフェニルブタジエン及びその誘導体としては、1-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン等、(3) N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタアクリルアミド等N-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

【0022】

第3級アミノ基を有するビニル系単量体としては、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド、N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物及びピリジル基を有するビニル化合物等が挙げられる。

上記のN, N-ジ置換アミノアクリレートとしては、N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)

) アクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸又はメタアクリル酸のエステル等が挙げられる。これらのうち、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル (メタ) アクリレート等が好ましい。

【0023】

上記N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、N, N-ジメチルアミノメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル (メタ) アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタアクリルアミド化合物等が挙げられる。これらのうち、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が好ましい。

【0024】

上記のN, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物としては、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジエチルアミノエチルスチレン、N, N-ジプロピルアミノエチルスチレン、N, N-ジオクチルアミノエチルスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

【0025】

また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基であってもよく、この含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。これらの含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

含窒素複素環基のうち、ピリジル基を有するビニル化合物としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。これらのうち、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が好ましい。また、これらのピリジル基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0026】

上記エポキシ基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのエポキシ基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】

上記カルボキシル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類、フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基を有するエステル類及びその塩等が挙げられる。これらのうち、不飽和カルボン酸類が好ましい。これらのカルボキシル基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0028】

上記アルコキシシリル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシ

シラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジベジロキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルベジロキシシランや、特開平7-188356号公報等で開示されるトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1, 2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらのアルコキシシリル基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0029】

上記ジエン系ゴムを構成する各単量体単位の含有量は、要求される特性に応じて適宜選択され、単量体単位の全量を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位量が、通常、40～100質量%、好ましくは50～90質量%、より好ましくは60～85質量%の範囲であり、芳香族ビニル単量体単位量が、通常、0～60質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは15～40質量%の範囲である。そして、ヘテロ原子を含有する極性基を有するジエン系ゴムの場合には、その極性基を有する単量体の極性の大きさに応じて適宜選択されるが、その単量体からなる単量体単位の含有量は、通常、0.01～20質量%、好

ましくは0.05～10質量%である。この単量体単位の含有量が0.01質量%未満であると、たとえ大きな極性を有する単量体を用いた場合であっても、複合体を構成することとなる水酸化アルミニウムとの相互作用が小さくなることもあり、それによって、本発明の効果を十分に得られないことがある。一方、20質量%を超えて含有する場合には、水酸化アルミニウムと強く凝集し加工が困難となる傾向にある。尚、この各単量体単位の含有量を有するジエン系ゴムを用いた場合には、その中に水酸化アルミニウムが均一に分散した複合体、更には、耐摩耗性に一段と優れるゴム製品を与えるゴム組成物を得ることができる。

【0030】

上記ジエン系ゴムの重合方法は特に限定されず、ラジカル重合法、アニオン重合法等が挙げられる。ラジカル重合法としては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等があるが、本発明においてはジエン系ゴムの分散液を用いるため、重合終了時に安定な乳化分散液が得られる乳化重合が特に好ましい。この乳化重合は、公知の方法を適用でき、所定の単量体を乳化剤の存在下に水系媒体中で乳化させ、ラジカル重合開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤にて重合を停止する等によってジエン系ゴムを得ることができる。

【0031】

上記乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。これらの乳化剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。安定な乳化分散液が得るためには、通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩等が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。

【0032】

上記ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサ

イド及びジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第1鉄との組み合わせにより代表されるレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0033】

ジエン系ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、tert-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノーレン、γ-テルピネン類及びα-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0034】

乳化重合によるジエン系ゴムの重合において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に各成分を連続的あるいは間欠的に追加し、添加してもよい。本発明に係わるジエン系ゴムの重合は、酸素を除去した反応器を用いて、通常、0～100℃の温度で、好ましくは0～80℃で行うことができる。反応途中で温度あるいは攪拌等の操作条件等を適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

【0035】

また、重合転化率が大きくなるとゲル化することがあり、重合転化率は80%以下に抑えることが好ましく、特に、重合転化率30～70%の範囲で重合を停止することが好ましい。重合の停止は所定の重合転化率に達した時点で、重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノン等のキノン化合物等が挙げられる。重合停止後、反応系から必要に応じて水蒸気蒸留等の方法により未反応単量体を除去し、ジエン系ゴムが分散するラテックスとすることができる。

【0036】

本発明において、上記ジエン系ゴムの分散液としては、上記ラテックスをそのまま用いてもよいし、ゴム用伸展油が添加された油展ゴムとして分散しているものを用いてもよい。このゴム用伸展油としては特に限定されず、例えば、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系のプロセスオイル等を用いることができる。油展ゴムとするためのゴム用伸展油の使用量は、ラテックスに含まれるジエン系ゴスを100質量部とした場合、好ましくは5～100質量部、特に好ましくは10～60質量部である。

【0037】

上記ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系ゴムあるいは油展ゴムのムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]は、好ましくは10～200であり、より好ましくは30～150である。このムーニー粘度が10未満であると、耐摩耗性をはじめとする物性が十分でなく、200を超える場合には、作業性が悪く、混練することが困難となる。

【0038】

次に、「アルミニウム含有懸濁液」について説明する。

上記アルミニウム含有懸濁液としては、pHが5.1～8.4、好ましくは5.5～8.3、より好ましくは6.0～8.0、特に好ましくは6.5～7.5であり、水酸化アルミニウムを形成可能な成分を含むものであれば特に限定されず、Al成分が溶解しているもの（アルミニウムイオン、アルミニウム化合物のイオン等）であってもよいし、アルミニウム化合物が分散して含まれているものであってもよい。

【0039】

上記アルミニウム含有懸濁液の具体例としては、アルミニウム塩が水、酸、アルカリ等に溶解又は分散したもの、有機金属化合物（有機アルミニウム化合物）が溶解した液等をpH5.1～8.4に調整したものが挙げられる。pHの調整は、酸（硫酸、塩酸）又はアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）等を用いることができる。

尚、含有されるAl成分の存在状態（化学状態）を問わず、ジエン系ゴムの分

散液と混合する前にアルミニウム含有懸濁液の pH を 5.1 ~ 8.4 に調整しておくことが必要である。また、アルミニウム含有懸濁液は、一部沈殿することがあり、pH 調整中あるいは pH 調整後に沈殿物の生成を防ぐため、攪拌することが好ましい。

上記アルミニウム含有懸濁液の pH が 5.1 より低いと、得られる複合体中の水酸化アルミニウムの歩留まりが低くなり、一方、pH が 8.4 を超えると、ジエン系ゴムの凝固が不完全となり、凝固を完結させるために酸を添加しても、ジエン系ゴムと、水酸化アルミニウムを含むアルミニウム化合物と、が分離する傾向がある。

【0040】

上記アルミニウム塩としては、無機酸塩、有機酸塩のいずれでもよい。その例としては、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、次亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、次亜硝酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、臭素酸塩、亜臭素酸塩、次亜臭素酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、酢酸塩、コハク酸塩、フタル酸塩、ヘキサン酸塩等のオキソ酸塩や、塩酸塩（塩化物、ポリ塩化物）等の水素酸塩、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ（ Al_2O_3 ）、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナ 1 水和物（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）、酸化アルミニウムマグネシウム（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）、ケイ酸アルミニウム（ Al_2SiO_5 、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 等）、アルミノケイ酸塩等が挙げられる。また、これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】

上記アルミニウム塩のうち、水、酸、アルカリ等の媒体に溶解しないものは、これらの媒体中でせん断攪拌等により微細に分散させた状態で用いることができる。その際には、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー、ダイノミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いることができる。

【0042】

また、上記アルミニウム塩の分散液としては、以下のような方法で調製したもの

の等を用いることもできる。

(1) 塩基性アルミニウム塩を加熱ゲル化し、これを塩基で中和したもの。

(2) 塩化アルミニウム等のアルミニウム塩とアルミン酸塩とを加えて中和して得られるようなアルミナゲル。

(3) アルミン酸塩を鉍酸類と反応させるか、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩を水酸化ナトリウム等のアルカリと反応させることにより生成する水酸化アルミニウムの沈殿を、同様に水等の水性媒体中にせん断攪拌により微細に分散させたもの。

(4) 特公昭40-8409公報等の開示されているような、アルミン酸ナトリウムや硫酸アルミニウム等から調製したアルミナゲルを解膠して調製したアルミナゾル。

【0043】

上記アルミニウム塩のうち、水に易溶なアルミン酸塩（アルミン酸ナトリウム）が好ましい。このアルミン酸ナトリウムは水に溶けると強アルカリ性を示すが、硫酸、塩酸等の酸を添加することによってpHを容易に調整することができる。

【0044】

また、上記有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシドが好ましく、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等が挙げられる。また、これら化合物を構成するアルコキシル基が塩素等のハロゲン原子によって置換されたものであってもよい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

尚、有機アルミニウム化合物は、通常、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の水溶性アルコールに例示される有機溶媒に溶解した状態で用いられる。従って、この有機金属化合物の溶解液に水を加えることにより、有機金属化合物を加水分解させ、次いで、その加水分解物を縮合することにより、Al成分を含む溶液が得られる。有機金属化合物と水との反応においては、縮合反応を促進するために、必要に応じて酸又はアルカリを添加してもよい。これらは、

酸又はアルカリの水溶液として添加することもできる。上記溶液の pH を調整して、本発明に係わるアルミニウム含有懸濁液を調製することができる。

【0045】

上記のようにして得られたアルミニウム含有懸濁液は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記アルミニウム塩を用いて調製されたものと、上記金属アルミニウム化合物を用いて調製されたものとを組み合わせ（例えば、アルミン酸塩を用いて調製された懸濁液と、有機アルミニウム化合物を用いて調製された懸濁液とを任意の割合で混合したもの）て用いてもよい。

また、上記アルミニウム含有懸濁液は、pH 5.1～8.4 の範囲にある場合、スラリー状を示すことがある。この状態であっても、完全に溶解した状態であっても、上記ジェン系ゴムの分散液との混合を進めることができる。

【0046】

本発明の「アルミニウム含有懸濁液と、ジェン系ゴムの分散液と、を混合し、ジェン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程」において、ジェン系ゴムの分散液と、アルミニウム含有懸濁液とを混合する方法は特に限定されない。全液を一括して混合してもよいし、分割添加しながら混合してもよい。バッチ生産の場合、アルミニウム含有懸濁液に、ジェン系ゴムの分散液を連続的に加える方法が好ましい。また、連続生産の場合、複合体を構成する水酸化アルミニウム及びジェン系ゴムが所定の含有割合を維持できるように、アルミニウム含有懸濁液に、ジェン系ゴムの分散液を連続的に加える方法が好ましい。混合時の温度は、通常、10～80℃、好ましくは20～60℃、更に好ましくは30～50℃である。

尚、混合の際には、ジェン系ゴムの分散液に含有されるジェン系ゴムの固形分と、アルミニウム含有懸濁液に含有される Al (Al_2O_3 換算) 量とを下記範囲に調整しておくことが好ましい。即ち、ジェン系ゴム 100 質量部に対して、 Al_2O_3 を好ましくは 3～130 質量部、より好ましくは 5～100 質量部の範囲とするものである。この量が少なすぎると、フィラーとしての効果が十分でなく、一方、多すぎると、ゴムの効果が十分でなくなる傾向にある。

【0047】

尚、上記アルミニウム含有懸濁液と、上記ジェン系ゴムの分散液とを混合した時点で凝固が始まり、ジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体からなる凝固物（以下、「クラム」ともいう。）が得られるが、通常、アルカリ性であるジェン系ゴムの分散液の影響で、混合液のpHが高くなった場合には、凝固が完結しないことがある（混合液に濁りが残る）。このような場合には、凝固を完結させるために、酸、凝固促進剤等を添加することが好ましい。酸を添加する場合には、硫酸、塩酸を、好ましくは硫酸を用い、pHを5.0～8.0に調整することが好ましい。このとき、pHを5.0よりも低くすると、生成する水酸化アルミニウムの純度が低下することがある。尚、凝固が完結した後（混合液の濁りがなくなった後）は、pHを5.0より低くしてもよい。また、凝固促進剤としては、電解質溶液等が挙げられる。

【0048】

上記電解質溶液としては、（1）塩化ナトリウム、塩化カリウム、（2）カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属の塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の水溶液、及び／又は（3）必要に応じ塩酸、硝酸、硫酸等を添加するものである。これらのうち、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の多価金属の塩が好ましく、特に塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等が好ましい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。この際に、微細の水酸化アルミニウムを高分子凝集剤（アニオン系、ノニオン系及びカチオン系のうち、特にアニオン系、ノニオン系）等を用いて凝固させることもできる。

【0049】

次いで、凝固物であるジェン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を取り出す工程に移る。

ジェン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させた後、通常、ろ別し、更に凝固物を水洗する等により、乳化剤、電解質等を除去し、次いで、熱風乾燥、真

空乾燥等により水分を除去して乾燥を行う。以上より、ジエン系ゴム中に水酸化アルミニウムが均一に分散した複合体が得られる。

また、混合物から水系媒体を除去する方法としては、混合液をキャスト乾燥させた後、真空乾燥する方法、ドラムドライヤーによる乾燥方法等も挙げられる。

【0050】

本発明によって製造されたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体に含有される水酸化アルミニウムの含有量は、ゴム成分100質量部に対し、好ましくは5～200質量部、より好ましくは7～150質量部である。水酸化アルミニウム以外の無機化合物は、通常、上記アルミニウム含有懸濁液のpH調整に用いた陰イオンとアルミニウムイオンとからなる塩であり、例えば、硫酸アルミニウムである。

また、上記ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の粒径は、通常、 $10\mu\text{m}$ ～50mmであり、好ましくは、 $50\mu\text{m}$ ～20mmである。

【0051】

本発明によって製造されたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を、添加剤等とともに用いてゴム組成物を調製することができる。添加剤としては、加硫剤を含む架橋剤、補強用充填剤、他の充填剤、カップリング剤、加硫促進剤、脂肪酸類等が配合される。更に、必要に応じて、他のゴム成分、他のジエン系ゴム・無機化合物複合体を配合することができる。

【0052】

上記架橋剤には、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、又は過酸化物等の非硫黄系架橋剤が含まれ、前者の加硫剤、そのうち特に硫黄が好ましい。この加硫剤の配合量は、ゴム成分の全量を100質量部とした場合、通常、0.5～10質量部であり、特に好ましくは1～6質量部である。

【0053】

上記補強用充填剤としては、カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。

カーボンブラックとしては、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラック等があるが、いずれのものも使用することができる。また、このカーボンブラックは窒素吸着比表面積（A

STM D3037-88に準拠して測定したBET値)が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、且つジブチルフタレート吸油量(JIS K6221-1982(A法)に準拠して測定したDBP値)が $90\text{ ミリリットル}/100\text{ g}$ 以上のものが好適である。

上記BET値が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では十分な耐摩耗性が発現しにくく、BET値が大きすぎるとタイヤとした場合に低燃費性が悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、このBET値のより好ましい範囲は、 $90\sim 180\text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、上記DBP値が $90\text{ ミリリットル}/100\text{ g}$ 未満では十分な耐摩耗性が得られにくく、DBP値が大きすぎるとゴム製品の破断時の伸びが悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、このDBP値のより好ましい範囲は、 $100\sim 180\text{ ミリリットル}/100\text{ g}$ である。

【0054】

シリカとしては、従来からゴム補強用として使用されているもの、例えば、乾式法シリカ、湿式法シリカ(含水ケイ酸)等を用いることができるが、湿式法シリカが好適である。このシリカは、耐摩耗性及び低燃費性等を考慮すると、窒素吸着比表面積(BET値)が $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものが好適である。尚、このBET値は、 300°C で1時間乾燥後、ASTM D4820-93に準拠して測定した値である。

【0055】

上記補強用充填剤としては、カーボンブラックのみを用いてもよいし、シリカのみを用いてもよい。更には、カーボンブラックとシリカを併用してもよい。また、上記補強用充填剤の配合量は、耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性のバランス等の面から、ゴム成分の全量を100質量部とした場合、好ましくは $5\sim 100$ 質量部、より好ましくは $30\sim 80$ 質量部である。

【0056】

上記他の充填剤としては、クレー、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0057】

上記カップリング剤としては特に限定されないが、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのカップリング剤を配合すると、耐摩耗性あるいは $\tan \delta$ がより向上する。

上記カップリング剤の配合量は、ゴム組成物に含有される水酸化アルミニウムの全量を、又は補強用充填剤等の無機充填剤が追加して配合される場合にはこれとの合計量を100質量部とした場合に、好ましくは20質量部以下、特に好ましくは15質量部以下(通常、1質量部以上)である。

【0058】

上記加硫促進剤としては、アルデヒドアンモニア系、グアニジン系、チオウレア系、チアゾール系、ジチオカルバミン酸系の各化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記加硫促進剤の配合量は、ゴム成分の全量を100質量部とした場合、好ましくは0.5~15質量部、特に好ましくは1~10質量部である。

【0059】

上記脂肪酸類としては、脂肪酸、そのエステル化合物等が挙げられる。これら

は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

脂肪酸としては高級脂肪酸が好ましく、通常、炭素数が10以上（好ましくは12以上、通常20以下）のモノカルボン酸であり、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、耐候性の点で飽和脂肪酸が好ましい。この脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

また、脂肪酸のエステル化合物としては、上記高級脂肪酸のアルコール化合物とのエステルが好ましい。このアルコール化合物の炭素数は、1～10程度のものが好ましい。また、低級脂肪酸（炭素数が1～10程度）の高級アルコール（炭素数が10以上程度、20以下程度）のエステルを用いることもできる。

【0060】

上記「他のゴム成分」とは、複合体でない他のゴムを意味し、公知の方法で得られるスチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエン・イソプレン共重合ゴム、ブタジエン・スチレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム等を使用することができる。上記ゴム成分は、ヘテロ原子を含有する極性基を有するものであってもよい。

更に、このゴム成分は、ゴム用伸展油によって油展ゴムとなったものであってもよい。

上記添加剤に加え、ゴム用伸展油、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤及び加工助剤等を適量配合することもできる。

【0061】

本発明によって製造されたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を用い、以下の要領でゴム製品を製造することができる。即ち、先ず、上記複合体、必要に応じて他のゴム成分、シリカ、カーボンブラック、カーボン・シリカデュアル・フェイズフィラー等の補強剤、ゴム用伸展油、その他の配合剤等をバンバリーミキサ等の混練機を使用して70～180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、硫黄等の加硫剤及び加硫促進剤等を、バンバリーミキサあるいはミキ

シングロール等を用いて配合してゴム組成物とした後、所定の形状に成形する。次いで、140～180℃の温度で加硫し、所要の加硫ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

上記ゴム組成物は良好な加工性を有し、得られる加硫ゴムは、優れた引張強度、耐摩耗性、耐ウェットスキッド性及び反発弾性等を有しており、特に、タイヤトレッドとして好適である。

【0062】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例において、部及び%は特に断らない限り質量基準である。

【0063】

1. ジエン系ゴム（油展ジエン系ゴム及び非油展ジエン系ゴム）の調製

1-1. 油展ジエン系ゴム

窒素置換した重合容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン及び表1に示す他の単量体の所定量（単量体の合計量は100部）、及びt-ブトキシメルカプタン0.3部を仕込んだ。その後、重合容器の温度を5℃に設定し、重合開始剤としてのp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始した。重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%程度のジエン系ゴムを含有する分散液を得た。

その後、表1に示す単量体を用いて得られたジエン系ゴムの分散液については、含有されるジエン系ゴムの固形分100部に対して37.5部のアロマオイル（富士興産社製、商品名「フッコール・アロマックス#3」）を配合して乳化物とし、これを、硫酸及び塩化ナトリウムにより凝固させてクラムを得た。次いで、このクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム（表1のa及びb）を得た。

【0064】

上記のようにして得られた油展ジエン系ゴムを構成する単量体単位の含有量及びムーニー粘度を、以下に示す方法により測定し、その結果を表1に併記した。

(a) 結合スチレン量 (質量%) ; 赤外吸収スペクトル法により検量線を作成して求めた。

(b) ニトリル基を有する単量体結合量 (質量%) ; ゴムをトルエンに溶解し、メタノールにより再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、元素分析を行い、窒素含有量から算出した。

(c) ムーニー粘度 [ML₁+4 (100℃)] ; JIS K6300-1994に準拠し、測定温度100℃、予熱1分、測定4分の条件で測定した。

【0065】

1-2. 非油展ジエン系ゴム

窒素置換した重合容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン及び表1に示す他の単量体の所定量 (単量体の合計量は100部)、及びt-ドデシルメルカプタン0.3部 (スチレン使用の場合) 又は0.7部 (スチレン不使用の場合) を仕込んだ。その後、重合容器の温度を5℃に設定し、重合開始剤としてのp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始した。重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%のジエン系ゴムを含有する分散液を得た。

その後、この分散液を、硫酸及び塩化ナトリウムにより凝固させてクラムを得た。次いで、このクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、非油展ジエン系ゴム (表1のc) を得た。そして、上記油展ジエン系ゴムと同様にして、非油展ジエン系ゴムを構成する単量体単位の含有量及びムーニー粘度を測定し、その結果を表1に併記した。

【0066】

【表1】

表1

| ジエン系ゴム | | a | b | c |
|-----------|----------|------|------|------|
| 仕込量 (質量部) | ブタジエン | 58 | 66 | 72 |
| | スチレン | 42 | 26 | 28 |
| | アクリロニトリル | | 8 | |
| 結合量 (質量%) | スチレン | 35 | 20 | 23.5 |
| | アクリロニトリル | | 10 | |
| 伸展油 (質量部) | | 37.5 | 37.5 | |
| ムーニー粘度 | | 50 | 52 | 50 |

【0067】

2. ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造

上記で得られた油展ジエン系ゴム a 又は b と、非油展ジエン系ゴム c と、をそれぞれゴム成分の含有量が100部となるように水系分散液として用い、表2に示す2種類の複合体構成 (i) 及び (ii) で、ゴム成分と生成する水酸化アルミニウムとの含有割合が表2に示す値になるように、ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造を行った。例えば、表2の (i) の場合、ジエン系ゴム100部を含む油展ジエン系ゴム137.5部に対し、水酸化アルミニウム30部を含有する複合体が製造されるように適宜調整した。

【0068】

【表2】

表2

| | | 複合体構成 | |
|----------------|---------------|--------|------|
| | | (i) | (ii) |
| ゴム成分 (質量部) | 油展ジエン系ゴム a, b | 137.5* | |
| | 非油展ジエン系ゴム c | | 100 |
| 水酸化アルミニウム(質量部) | | 30 | 20 |

*内ジエン系ゴム100質量部

【0069】

2-1. in-situ (I)による方法

実施例1

表3に示した複合体構成(i)とするために、2.4%のアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 換算では0.9%)2570部に、10%の硫酸380部を添加し、pH7に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、このアルミニウム含有懸濁液に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液(ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する)538.5部を添加し、攪拌機を用いて混合し、クラムを生成させた。このときの混合液のpHは7.5であった。次いで、10%の硫酸を添加して混合液のpHを7とし、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約3分であった。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た。得られた複合体を灰化させ、灰分から算出される無機化合物の含有量とX線マイクロアナライザー(XMA)の測定結果から、水酸化アルミニウム/硫酸アルミニウム=30/10(phr)であった(表3参照)。

【0070】

実施例2

表3に示した複合体構成(i)とするために、上記油展ジエン系ゴムaに代えて、油展ジエン系ゴムbを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た(表3参照)。

実施例3

表3に示した複合体構成(ii)とするために、上記油展ジエン系ゴムaに代えて、非油展ジエン系ゴムcを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、非油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た(表3参照)。

【0071】

実施例4

アルミニウム含有懸濁液のpHを5.5とした以外は、上記実施例1と同様にして、複合体構成(i)の油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た(表3参照)。

【0072】

実施例 5

上記油展ジエン系ゴム a に代えて、油展ジエン系ゴム b とした以外は、上記実施例 4 と同様にして、複合体構成 (i) の油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た (表 3 参照)。

【0073】

【表 3】

表 3

| <i>in-situ</i> (I), pH7 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---------------------------|----------------------|------|------|------|
| ジエン系ゴム | | a | b | c |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 | 30 | 20 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 10 | 10 | 6 |
| 歩留まり(%) | | 75 | 75 | 77 |
| 評価 | T _B (MPa) | 24.8 | 24.6 | 25.1 |
| | 耐摩耗性 | 188 | 207 | 150 |
| <i>in-situ</i> (I), pH5.5 | | 実施例4 | 実施例5 | |
| ジエン系ゴム | | a | b | |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 | 30 | |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 15 | 15 | |
| 歩留まり(%) | | 67 | 67 | |
| 評価 | T _B (MPa) | 24.2 | 24.1 | |
| | 耐摩耗性 | 169 | 183 | |
| <i>in-situ</i> (I), pH4 | | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
| ジエン系ゴム | | a | b | c |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 | 30 | 20 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 20 | 21 | 13 |
| 歩留まり(%) | | 60 | 59 | 61 |
| 評価 | T _B (MPa) | 21.1 | 21.3 | 20 |
| | 耐摩耗性 | 146 | 156 | 122 |

【0074】

比較例 1

2. 4%のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al₂O₃換算では0.9%、pH

は約 13) 2570 部に、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液 (ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する) 538.5 部を添加し、攪拌機を用いて混合した。このときの混合液の pH は 12 ~ 13 であった。その後、10% の硫酸を添加して、pH 4 に調整し、凝固を完結させた。このとき pH 調整に要した時間は約 5 分であった。得られたものは、浮遊物 (ジエン系ゴム) が多量に存在し、一方、凝固物は不均一なものであった。

【0075】

比較例 2

上記比較例 1 において、10% の硫酸の添加時間を 20 分にした以外は、上記と同様にして凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。上記実施例 1 と同様にして、水酸化アルミニウム / 硫酸アルミニウム = 30 / 20 (phr) を得た (表 3 参照)。

【0076】

比較例 3 及び比較例 4

上記油展ジエン系ゴム a に代えて、油展ジエン系ゴム b 又は非油展ジエン系ゴム c とした以外は、上記比較例 2 と同様にして、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体又は非油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た (表 3 参照)。

【0077】

2-3. in-situ (II) による方法

実施例 6

表 3 に示した複合体構成 (i) とするために、2.4% のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 換算では 0.9%) 2570 部に、10% の硫酸 380 部を添加し、pH 7 に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液 (ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する) 538.5 部を所定量としたときのその 30% に相当する量 (21% のジエン系ゴム 143 部及びアロマオイル 11.3 部) の乳化分散液を攪拌しながら、上記アルミニウム含有懸濁液を添加して混合し、クラムを生成させた。次いで、先の残りの 70% に相当する量の乳化

分散液を添加、混合して更にクラムを得た。このときの混合液のpHは7.7であった。その後、10%の硫酸を添加して混合液のpHを7とし、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約3分であった。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た。上記実施例1と同様にして、水酸化アルミニウム/硫酸アルミニウム=30/10 (phr)を得た(表4参照)。

【0078】

比較例5

2.4%のアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 換算では0.9%)2570部に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液(ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する)538.5部を所定量としたときのその30%に相当する量(ジエン系ゴム30部及びアロマオイル11.3部を含有)の乳化分散液を添加して混合し、クラムを生成させた。その後、先の残りの70%に相当する量の乳化分散液を添加、混合して更にクラムを生成させた。このときの混合液のpHは12であった。次いで、10%の硫酸を添加してpHを4とし、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約5分であった。得られたものは、浮遊物(ジエン系ゴム)が多量に存在し、一方、凝固物は不均一なものであった。

【0079】

比較例6

上記比較例5において、10%の硫酸の添加時間を20分にした以外は、上記と同様にして凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。上記と同様にして水酸化アルミニウム/硫酸アルミニウム=30/21 (phr)を得た(表4参照)。

【0080】

【表 4】

表4

| <i>in-situ</i> (II), pH7 | | 実施例6 |
|--------------------------|----------------------|------|
| 油展ジエン系ゴム | | a |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 10 |
| 歩留まり(%) | | 75 |
| 評価 | T _B (MPa) | 24.5 |
| | 耐摩耗性 | 187 |
| <i>in-situ</i> (II), pH4 | | 比較例6 |
| 油展ジエン系ゴム | | a |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 21 |
| 歩留まり(%) | | 59 |
| 評価 | T _B (MPa) | 22.4 |
| | 耐摩耗性 | 144 |

【0081】

2-3. *in-situ* (III)による方法

実施例7

表3に示した複合体構成(i)とするために、3.0%の硫酸アルミニウム水溶液(Al_2O_3 換算=0.9%)2660部に水酸化ナトリウム95部を添加してpH14に調整した水溶液に、10%の硫酸500部を添加し、pH7に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、このアルミニウム含有懸濁液に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液(ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する)538.5部を添加し、攪拌機を用いて混合し、クラムを生成させた。このときの混合液のpHは7.7であった。次いで、10%の硫酸を添加して混合液のpHを7とし、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約3分であった。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴ

ム・水酸化アルミニウム複合体を得た。上記実施例1と同様にして水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／13（p h r）を得た（表5参照）。

【0082】

比較例7

3. 0%の硫酸アルミニウム水溶液（ Al_2O_3 換算＝0.9%）2660部に水酸化ナトリウム95部を添加してpH14に調整した水溶液に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液（ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する）538.5部を添加し、攪拌機を用いて混合した。このときの混合液のpHは12～13であった。その後、10%の硫酸を添加して、pH4に調整し、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約5分であった。得られたものは、ジエン系ゴムと思われる浮遊物が多量に存在し、不均一なものであった。

【0083】

比較例8

上記比較例7において、10%の硫酸の添加時間を20分にした以外は、上記と同様にして凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。上記と同様にして水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／25（p h r）を得た（表5参照）。

【0084】

【表 5】

表5

| <i>in-situ</i> (III), pH7 | | 実施例7 |
|---------------------------|----------------------|------|
| 油展ジエン系ゴム | | a |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 13 |
| 歩留まり(%) | | 70 |
| 評価 | T _B (MPa) | 24.1 |
| | 耐摩耗性 | 178 |
| <i>in-situ</i> (III), pH4 | | 比較例8 |
| 油展ジエン系ゴム | | a |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | 25 |
| 歩留まり(%) | | 55 |
| 評価 | T _B (MPa) | 21.3 |
| | 耐摩耗性 | 132 |

【0085】

3. ゴム組成物の調製

上記実施例 1～7 及び比較例 2～4, 6 及び 8 において製造された複合体と、以下に示す配合剤とを用い、表 6 の配合処方 A 及び B、並びに次に説明する 2 段階の混練工程に従ってゴム組成物を得た。尚、表 6 における「水酸化アルミニウム」は、複合体に含有される水酸化アルミニウムを意味する。

【0086】

(第 1 段階の混練方法)

1 段目の配合剤を混練装置（東洋精機株式会社製、商品名「ラボプラストミル」）により、最高温度 160℃で混練した。

(第 2 段階の混練方法)

上記で得られた混練物に、2 段目の配合剤を添加し、上記装置により混練した。但し、混練時の最高温度を 100℃とした。

【0087】

(1) 「N339」；東海カーボン社製カーボンブラック、商品名「シースト K

H)、

(2) 「シリカ」; 日本シリカ工業社製シリカ、商品名「ニプシルAQ」、

(3) 「アロマオイル」; 富士興産社製、商品名「フッコール、アロマックス#3」、

(4) 「ステアリン酸」; 花王社製、商品名「ルナックS-30」、

(5) 「6C」; N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業社製老化防止剤、商品名「ノクラック6C」

、

(6) 「Si69」; ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、デグサ社製シランカップリング剤、商品名「Si69」、

(7) 「DPG」; ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーD」、

(8) 「DM」; ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーDM」、

(9) 「NS」; N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾイルスルフェンアミド、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーNS-F」。

【0088】

【表6】

表6

| 配 合 処 方 | | A | B |
|-----------------|---------------|-------|-----|
| 第1混練工程 (質量部) | 油展ジエン系ゴム a, b | 137.5 | |
| | 非油展ジエン系ゴム c | | 100 |
| | 水酸化アルミニウム | 30 | 20 |
| | N339 | 60 | 40 |
| | アロマオイル | | 10 |
| | ステアリン酸 | 2 | 2 |
| | 6C | 1 | 1 |
| 第2混練工程 (質量部) | ZnO | 3 | 3 |
| | DPG | 0.8 | 0.8 |
| | DM | 1 | 1 |
| | NS | 1 | 1 |
| | 硫黄 | 1.5 | 1.5 |

【0089】

比較例9～11

油展ジエン系ゴム a、b、又は非油展ジエン系ゴム c と、市販の水酸化アルミニウム粉末（昭和電工社製、商品名「ハイジライト H-43M」、平均粒径 0.6 μm ）と、を用いて表6の配合処方に従い、ドライブレンドによりゴム組成物を得た。

【0090】

4. 性能評価

上記で得られたゴム組成物を 160℃で15分間熱処理を行い、加硫物を得た。この加硫物を測定試料として、以下の性能評価を行い、その結果を表3～5及び表7に示した。

(1) T_B ; JIS K6251-1993に準拠し、3号型試験片を用い、測定温度 25℃、引張速度 500 mm/分の条件で引張強度を測定した。単位は MPa である。

(2) 耐摩耗性 ; ランボーン型摩耗試験機を使用し、スリップ率が 25% での摩耗量を算出した。測定温度は 25℃、摩耗量の逆数を、同系列の比較例を 100

として指数表示をした。指数が大きいほど耐摩耗性は良好である。

【0091】

【表7】

表7

| ドライブレンド | | 比較例9 | 比較例10 | 比較例11 |
|----------------|----------------------|------|-------|-------|
| ジエン系ゴム | | a | b | c |
| 水酸化アルミニウム(phr) | | 30 | 30 | 20 |
| 硫酸アルミニウム(phr) | | — | — | — |
| 評価 | T _B (MPa) | 20.1 | 21.6 | 22.1 |
| | 耐摩耗性 | 100 | 100 | 100 |

【0092】

5. 実施例の効果

5-1. 水酸化アルミニウムの純度について

表3より、油展ジエン系ゴムを用いたin-situ (I)による製造において、pH 4に調整されたアルミニウム含有液を用いた比較例2及び比較例3は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が20～21部と多く、歩留まりが60%程度であった。また、pH 5.5に調整されたアルミニウム含有懸濁液を用いた実施例4及び実施例5は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が15部とわずかに改善された。一方、pH 7に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた実施例1及び実施例2は、水酸化アルミニウムの純度が増大し、その30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が10部と少なかった。

また、非油展ジエン系ゴムを用いた場合においても、比較例4では、pH 4に調整されたアルミニウム含有液を用い、歩留まりは61%と低かったのに対し、pH 7とした実施例3では、77%にまで増大した。

【0093】

表4より、in-situ (II)による製造において、pH 4に調整されたアルミニウム含有液を用いた比較例6は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が21部と多かった。一方、pH 7に調整されたアルミニウム含有

溶液を用いた実施例 6 は、硫酸アルミニウムの生成量が 10 部と少なく、水酸化アルミニウムの純度が増大した。また、表 6 より、in-situ (III) による製造において、pH 4 に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた比較例 8 は、水酸化アルミニウム 30 部に対する硫酸アルミニウムの生成量が 25 部と多かった。一方、pH 7 に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた実施例 7 は、硫酸アルミニウムの生成量が 13 部と少なく、水酸化アルミニウムの純度が増大した。

【0094】

5-2. 加硫ゴムの性能評価について

表 3～5 及び表 7 に示した評価結果をまとめたものを表 8 に示した。この表 8 より、対応する比較例と比べて、本実施例の場合は、いずれも、不純物である硫酸アルミニウムが少ないために、 T_B 値（引張強度）が高く、耐摩耗性に優れることが分かる。例えば、in-situ (I) による製造において得られた油展ジエン系ゴム a を用い、表 4 の配合処方 A により調製したゴム組成物から得られた加硫ゴムは、pH が高くなるほど T_B が 21.1 → 24.2 → 24.8 MPa と向上し、同時に、耐摩耗性も 146 → 169 → 188（ドライブレンドのデータを 100 とした指数）と向上した。他の実施例についても同様の傾向が確認される。

【0095】

【表 8】

表 8

| | ドライ ブレンド | in situ (I) | | | in situ (II) | | in situ (III) | |
|--------------|----------------------|-------------|--------|------|--------------|------|---------------|------|
| | | pH7 | pH5. 5 | pH4 | pH7 | pH4 | pH7 | pH4 |
| 配合処方; A | T _B (MPa) | 20.1 | 24.2 | 21.1 | 24.5 | 22.4 | 24.1 | 21.3 |
| 油展ジエン系ゴム; a | 耐摩耗性 | 100 | 169 | 146 | 187 | 144 | 178 | 132 |
| 配合処方; A | T _B (MPa) | 21.6 | 24.1 | 21.3 | - | - | - | - |
| 油展ジエン系ゴム; b | 耐摩耗性 | 100 | 183 | 156 | - | - | - | - |
| 配合処方; B | T _B (MPa) | 22.1 | - | 20.0 | - | - | - | - |
| 非油展ジエン系ゴム; c | 耐摩耗性 | 100 | - | 122 | - | - | - | - |

(注) 耐摩耗性について、ドライブレンドのデータを INDEX=100 として各配合処方におけるデータを算出した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水酸化アルミニウムを高純度で且つ均一に分散させたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本製造方法は、pHを5.1～8.4に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、上記アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、を順次備える。ジエン系ゴムの分散液としては、乳化重合によって得られたラテックスが好ましく、アルミニウム含有懸濁液としては、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたものや、有機アルミニウム化合物と、水、酸又はアルカリとを用いて調製されたもの等が好適である。

【選択図】 なし

特願 2003-078755

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社